

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI  
(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

009321811

WPI Acc No: 1993-015275/ 199302

XRAM Acc No: C93-007216

XRPX Acc No: N93-011585

**Toner for developing electrostatic latent image - includes combination of hydrophobic silica and hydrophobic titania or alumina**

Patent Assignee: MINOLTA CAMERA KK (MIOC )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 4345168	A	19921201	JP 91118432	A	19910523	199302 B

Priority Applications (No Type Date): JP 91118432 A 19910523

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 4345168	A		9	G03G-009/08	

Abstract (Basic): JP 4345168 A

Toner includes a combination of hydrophobic silica and hydrophobic titania, or hydrophobic silica and hydrophobic alumina as after-treatment agent. The hydrophobic silica and the hydrophobic titania, or the hydrophobic silica and the hydrophobic alumina are treated by the same hydrophobic agent.

As the hydrophobic agent, various kinds of coupling agent such as silane, titanate, aluminium and zircoaluminate, and silicone oil can be used. The after-treatment agent is heated at more than 100 deg. C before the hydrophobic treatment. The quantity of the hydrophobic agent is 0.1 - 5 wt.% to the after-treatment agent. By adding the silica, the fluidity of the developer can be improved, and the toner charging quantity can be increased.

USE/ADVANTAGE - The chargeability of the tone can be stabilised, and an image of high quality free from fogging can be obt'd

Dwg.0/0

Title Terms: TONER; DEVELOP; ELECTROSTATIC; LATENT; IMAGE; COMBINATION; HYDROPHOBIC; SILICA; HYDROPHOBIC; TITANIA; ALUMINA

Derwent Class: A89; E11; E12; E37; G08; P84; S06

International Patent Class (Main): G03G-009/08

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A12-L05C2; E05-B03; E05-E01; E05-L01; E31-P03; E35-K02; G06-G05

Manual Codes (EPI/S-X): S06-A04C1

Plasdoc Codes (KS): 0231 1306 2511 2729 2808 3251

Polymer Fragment Codes (PF):

\*001\* 014 04- 05- 229 38- 445 475 477 53& 532 533 535 658 659 725

Chemical Fragment Codes (M3):

\*01\* B414 B514 B614 B711 B712 B713 B720 B732 B741 B742 B743 B744 B751  
B752 B760 B796 B798 B799 B831 B832 B833 C017 F012 F100 G010 G019  
G100 H100 H101 H102 H103 H181 H182 H183 H401 H402 H481 H482 H581  
H721 J011 J271 M121 M144 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220  
M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233 M250 M262 M272 M273  
M280 M281 M282 M283 M311 M312 M313 M314 M315 M316 M321 M322 M323  
M331 M332 M333 M342 M343 M361 M373 M383 M391 M392 M393 M411 M510  
M520 M521 M530 M531 M532 M540 M620 M782 M903 M904 Q348 R036 R043  
9302-E8701-M 9302-E8705-M 00012

\*02\* A422 A960 B415 B701 B702 B713 B720 B797 B813 B815 B831 B832 C710  
G010 G013 G100 H4 H401 H441 H481 H582 H713 H714 H721 H722 H8 J011  
J171 K431 M121 M132 M150 M210 M212 M213 M220 M222 M225 M231 M232  
M240 M262 M272 M280 M281 M282 M311 M313 M315 M320 M321 M331 M333

M340 M342 M343 M349 M381 M383 M391 M411 M510 M520 M530 M540 M620  
M630 M782 M903 M904 Q348 R036 R043 9302-E8702-M 9302-E8703-M  
9302-E8704-M 00012

\*03\* A313 A422 A940 C108 C550 C730 C801 C802 C803 C804 C805 C807 M411  
M782 M903 M904 M910 Q348 R036 R043 R01544-M R01966-M 00012

\*04\* B114 B702 B720 B831 C108 C800 C802 C803 C804 C805 C807 M411 M782  
M903 M904 M910 Q348 R036 R043 R01694-M 00012

Ring Index Numbers: 00012

Derwent Registry Numbers: 1544-U; 1694-U; 1966-U

Specific Compound Numbers: R01544-M; R01966-M; R01694-M

Generic Compound Numbers: 9302-E8701-M; 9302-E8705-M; 9302-E8702-M;  
9302-E8703-M; 9302-E8704-M

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-345168

(43) 公開日 平成4年(1992)12月1日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 9/08		7144-2H	G 0 3 G 9/08	3 7 4
		7144-2H		3 7 1

審査請求 未請求 請求項の数1(全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平3-118432

(22) 出願日 平成3年(1991)5月23日

(71) 出願人 000006079

ミノルタカメラ株式会社

大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号

大阪国際ビル

(72) 発明者 出水 一郎

大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号

大阪国際ビル ミノルタカメラ株式会社内

(72) 発明者 中村 光俊

大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号

大阪国際ビル ミノルタカメラ株式会社内

(74) 代理人 弁理士 青山 葆 (外1名)

(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用トナー

(57) 【要約】

【目的】 帯電安定性に優れ、飛散、カブリ等が生じないトナーを提供すること。

【構成】 後処理剤として疎水性シリカと疎水性チタニアまたは疎水性シリカと疎水性アルミナを組み合わせ含有するトナーにおいて、疎水性シリカおよび疎水性チタニア、または疎水性シリカおよび疎水性アルミナが、同一の疎水化剤で処理されていることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 後処理剤として疎水性シリカと疎水性チタニアまたは疎水性シリカと疎水性アルミナを組み合わせる含有するトナーにおいて、疎水性シリカおよび疎水性チタニア、または疎水性シリカおよび疎水性アルミナが、同一の疎水化剤で処理されていることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電子写真、静電記録、静電印刷等における静電荷像現像用トナーに関する。

## 【0002】

【従来の技術】電子写真においては、トナーとキャリアとの混合系現像剤を用いたカスケード現像法(アメリカ合衆国特許(USP)第2979691号、USP第2618552号)もしくは磁気ブラシ現像法(USP第2832311号)によるか、またはトナーのみからなる現像剤を用いたタッチダウン現像法(USP第4121931号)、非磁性一成分現像法(USP第3731146号)などにより、静電荷像を可視化してまたは静電荷像を反転現像により可視化して高品質な安定した画像をえる。

【0003】一般に電子写真に使用されるトナーは、トナーの流動性、クリーニング性等の改良のため、シリカ(二酸化ケイ素)、チタニア(二酸化チタン)またはアルミナ(酸化アルミニウム)等の後処理剤が添加されたものが使用されている。シリカが最も入手容易であるため、シリカが汎用後処理剤として主に添加されているが、シリカのみでは、高い初期帯電レベル、環境不安定性、埋め込みによる流動性の低下等の問題があるため、それらの問題を防止するために、シリカに加え、さらにチタニアあるいはアルミナ等を組み合わせる添加したトナーが提案されている(例えば特開昭60-136755号公報)。

【0004】これらの添加剤は親水性であり、その結果トナーの流動性や摩擦帯電性に温度が大きく影響する。このような環境条件の影響を防ぐため、これらの無機微粉末の表面を疎水化剤を用いて表面処理したものを用いてトナーとし、複写機の現像装置に適用するのが普通である(USP第3720617号、特公昭54-20344号公報)。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】上記トナーは耐環境性について改善されるものの、画像欠損、トナー飛散、カブリ、キメ等の問題は依然として存在し、それらの改良が望まれている。本発明は、このような事情に鑑みなされたものであり、耐湿性に優れ、画像欠損、トナー飛散、カブリ等が問題とならず、キメ等の画質に優れた画像を形成できる静電荷像現像用トナーを提供することを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は後処理剤として疎水性シリカと疎水性チタニアまたは疎水性シリカと疎水性アルミナを組み合わせる含有するトナーにおいて、疎水性シリカおよび疎水性チタニア、または疎水性シリカおよび疎水性アルミナが、同一の疎水化剤で処理されていることを特徴とする静電荷像現像用トナーに関する。

【0007】本発明においては、シリカとチタニアまたは、シリカとアルミナ等の後処理剤を添加するに際しては、同一の疎水化剤で処理した組み合わせで使用する。そうすることにより、両者の荷電レベルが等しくなり、シリカとチタニア、または、シリカとアルミナがクーロン力による凝集が生じにくくなるため、シリカとチタニア等の各後処理剤がトナーに均一に付着する。その結果トナー流動性が十分確保されるのみならず均一な帯電が得られ、トナー飛散が生じにくくなり、地肌カブリ等が防止される。さらに、シリカ・チタニアまたは、シリカ・アルミナ等凝集物による画像欠損(白抜け)等の発生もなく、キメのある良質の画像が形成される。

【0008】シリカとチタニアまたはシリカとアルミナに異なる疎水化剤を処理した場合、両疎水化剤による荷電レベルが異なることにより両粒子間にクーロン力が発生し、シリカとチタニアまたはシリカとアルミナが凝集する。そのためトナー表面への後処理剤の付着が不均一となりシリカ、チタニア等各後処理剤の特性を生かすことができず、流動性等の低下の原因となる。凝集物はトナーの後処理工程後、振動フルイ等である程度除去されるものの、全ては取り除けないため、現像剤中に浮遊し、現像転写後に残存し、画像上に白斑点が発生したりする。

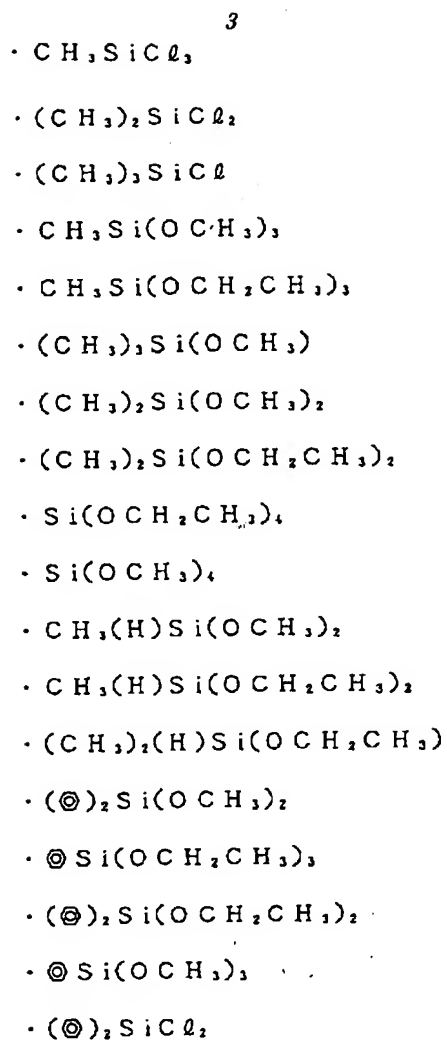
【0009】シリカ、チタニアまたはアルミナに施す疎水化剤としては、シラン系、チタネート系、アルミニウム系、ジルコアルミネート系等の各種のカップリング剤及びシリコンオイル等が用いられる。シラン系ではクロロシラン、アルキルシラン、アルコキシシラン、シラザン等を挙げることができる。

【0010】具体的に例えば

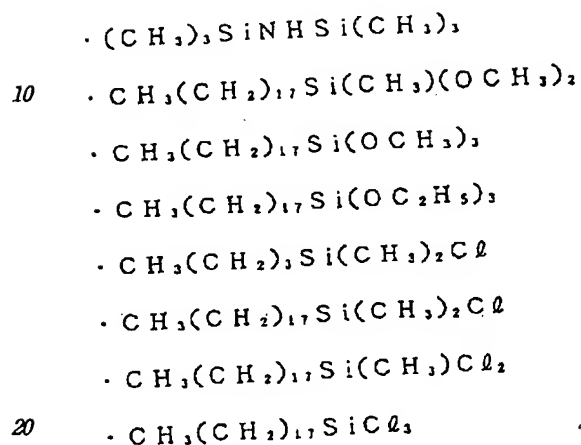
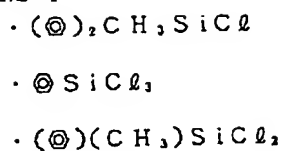
【化1】

(3)

特開平4-345168



[化2]



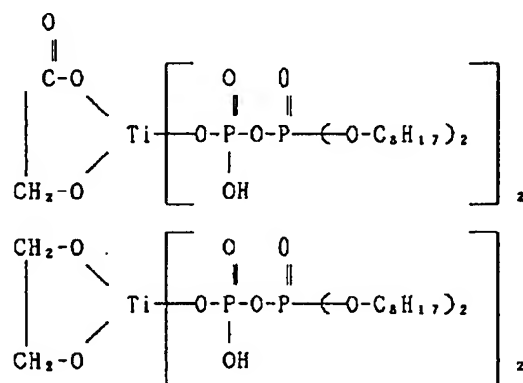
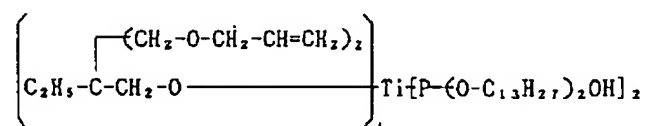
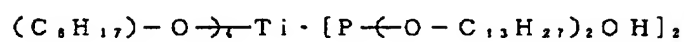
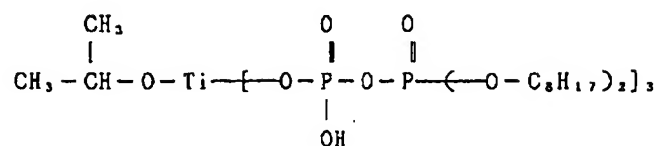
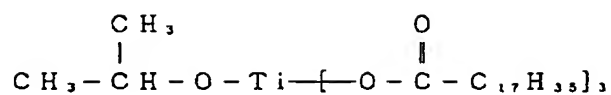
等を挙げることができる。

【0011】チタネート系では例えば  
[化3]

30

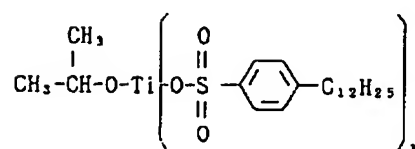
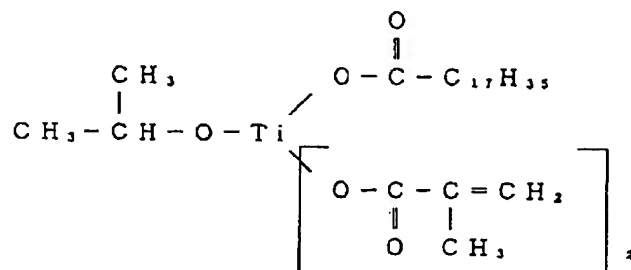
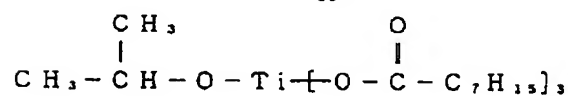
5

6

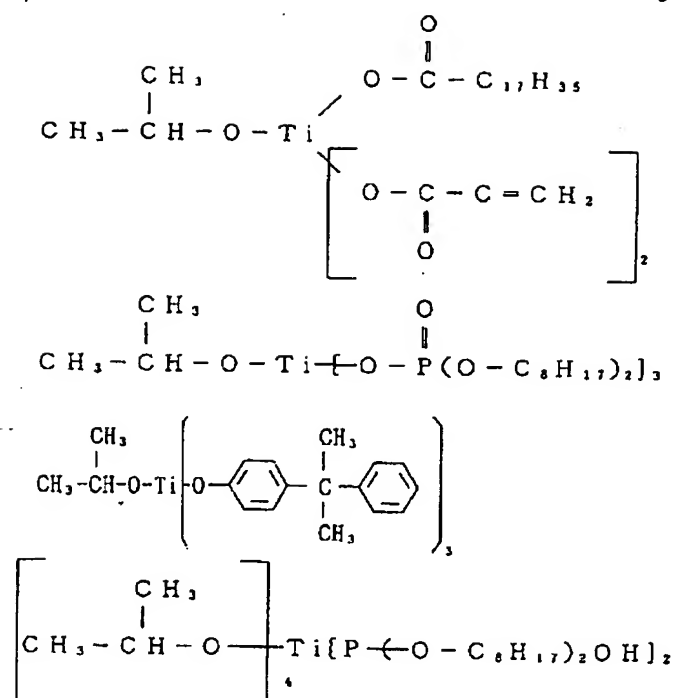


【化4】

30



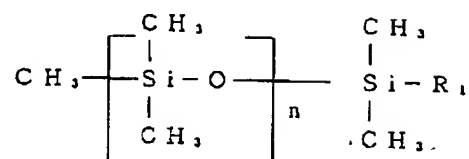
【化5】



等を挙げることができる。

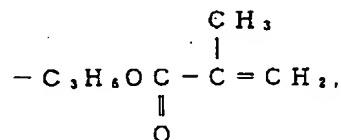
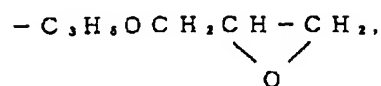
【0012】シリコンオイル系では、例えば  
【化6】

一般式【I】:

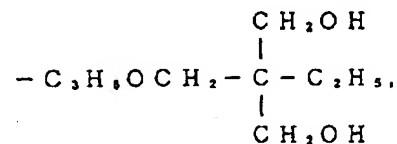


30

〔式中、R<sub>1</sub>は-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH、



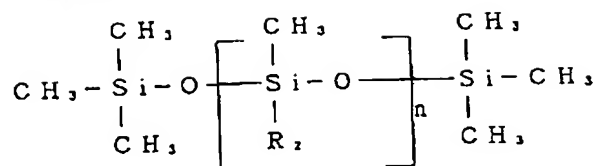
40



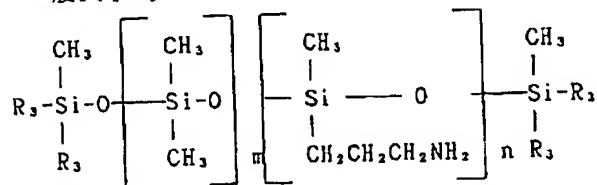
を表わす]

【化7】

一般式[II]:

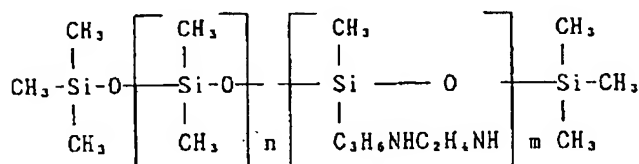
〔式中、R<sub>2</sub>は-CH<sub>3</sub>、-Hを表わす〕

一般式[III]:

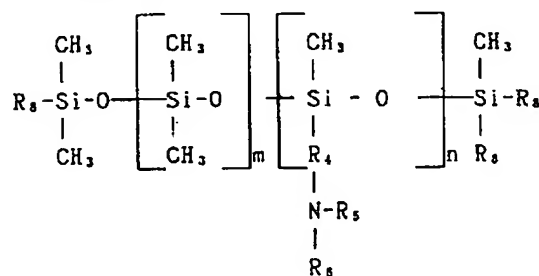
〔式中、R<sub>3</sub>は-CH<sub>3</sub>、-OCH<sub>3</sub>を表わす〕

【化8】

一般式[IV]:



一般式[V]:

〔式中、R<sub>4</sub>はアルキル基、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>は水素、アルキル基又は-R、-NH<sub>2</sub>(R<sub>7</sub>:アルキル基)、R<sub>8</sub>はメチル基又はメトキシ基を表わす〕

等を挙げることができ特に限定するものではない。

【0013】疎水化剤を用いて後処理剤粉末の表面を処理するには、次のような方法による。まず、疎水化剤単独またはテトラヒドロフラン(THF)、トルエン、酢酸エチル、メチルエチルケトンあるいはアセトン等の溶剤を用いて混合希釈し、後処理剤粉末をブレンダー等で強制的に攪拌しつつカップリング剤の希釈液を滴下したりスプレーしたりして加え充分混合する。次に得られた混合物をバット等に移してオープンに入れ加熱し乾燥さ

せる。その後、再びブレンダーにて攪拌し充分に解砕する。このような方法において各々の疎水化剤は同時に用いて処理してもよい。このような乾式法の他に後処理剤を疎水化剤を有機溶剤に溶かした溶液に浸漬し、乾燥させ解砕するというような湿式による処理法もある。

【0014】また、後処理剤は、上記疎水化処理を施す前に、100℃以上で加熱処理した方が望ましい。

【0015】疎水化剤の使用量は、後処理剤の種類等により調整する必要があるが、後処理剤に対して0.1～



5重量%、好ましくは0.2~3重量%使用する。0.1重量%より少ないと疎水化の効果がなく、5重量%より多いと後処理剤同士の凝集物が多く生じて現像剤の流動性改善等の後処理剤本来の効果が阻害される。

【0016】本発明においては、トナーに対して、上記のごとく処理された疎水性シリカと疎水性チタニアあるいは疎水性アルミナが添加される。

【0017】本発明に使用するシリカは、通常トナーに添加されるもの、即ち1次粒径で5~20 $\mu\text{m}$ のもので、疎水化処理されたものである。シリカの添加によつて、現像剤の流動性を改善するとともに、トナー帯電量を高くすることができる。

【0018】本発明においては、トナーに対して、0.1~1.0重量%、好ましくは0.1~0.5重量%添加する。その量が0.1重量%より少ないと、シリカの添加効果がなく、1.0重量%を越えると、シリカの高い帯電レベル、劣った耐環境性を改良することはできない。

【0019】本発明はシリカに加えて、シリカに施したのと同様の疎水化剤と疎水化された疎水性チタニアあるいは疎水性アルミナ粒子を加える。そのチタニアまたはアルミナの添加によって、特に低粘度のポリエステル系トナーにおいて問題となるトナー中へのシリカの埋め込みによる耐刷時の流動性低下の問題、シリカ添加によつて生じる帯電量が高くなり過ぎる問題および環境安定性の問題を改善できる。

【0020】チタニアまたはアルミナは、望ましくは1次粒径で、10~100 $\mu\text{m}$ のものを使用する。

【0021】トナーに添加されるチタニア、アルミナの量は、トナーに対して、0.2~3.0重量%、好ましくは0.2~2.0重量%である。0.2重量%より少ないと、それらの微粒子の添加の効果が得られず、3.0重量%より多いと、帯電レベルが低くなりすぎるという問題が生じる。

【0022】本発明の処理された後処理剤をトナーに含有させるには、トナーと後処理剤とを通常の割合でブレンダーやミキサーにて混合攪拌してトナー表面に後処理剤を一様に付着させる等公知の方法を適用すればよい。また、トナー混練時に該処理剤を同時に練り込んでトナー内部に均一に分散させてもよい(内添)。重合法によりトナーを作製する場合は、重合時に後処理剤を加えてトナーの形成と同時に後処理剤を取り込ませる方法等も利用できる。さらにトナー表面に後処理剤をハイブリダイゼーションシステム、メカノフュージョンシステム等で機械的剪断力で固着させる方法も利用できる。

【0023】本発明の後処理剤が添加されるトナーは一般に少なくともアクリル樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリエステル樹脂、スチレン-アクリル共重合樹脂またはエポキシ樹脂等のバインダー樹脂、着色剤からなる微小粒子で、磁性キャリア粒子とともに二成分で使用するも

の、トナーを非磁性一成分で使用するもの、トナー内部に磁性剤を含有させたトナー(磁性トナー)として一成分で使用するもの等存在するが、本発明はいずれの方式に採用されるトナーにも適用できる。

#### 【0024】キャリアの製造例

スチレン、メチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、メタクリル酸からなるスチレン-アクリル系共重合体(1.5:7:1.0:0.5)80重量部とブチル化メラミン樹脂20重量部をトルエンで希釈し、固形比2%のスチレンアクリル樹脂溶液を調合した。

【0025】芯材として焼成フェライト粉(F-300;平均粒径:50 $\mu\text{m}$ 、嵩密度:2.53g/cm<sup>3</sup>;パウダーテック社製)を用い、上記スチレンアクリル樹脂溶液をスピラーコーター(岡田精工社製)により塗布し、乾燥した。得られたキャリアを熱風循環式オープン中にて140℃で2時間放置して焼成した。冷却後、フェライト粉パルクを目開き210 $\mu\text{m}$ と90 $\mu\text{m}$ のスクリーンメッシュを取り付けたフルイ振盪器を用いて解砕し、樹脂被覆されたフェライト粉とした。このフェライト粉に対し、上記塗布、焼成、解砕をさらに3回繰り返し樹脂被覆キャリアを得た。得られたキャリアの平均粒径は52 $\mu\text{m}$ 、電気抵抗は約 $3 \times 10^{10} \Omega\text{cm}$ であった。

#### 【0026】製造例1

疎水化剤として、ヘキサメチルジシラザン2gをテトラヒドロフラン10gに溶解した混合液を準備した。無機微粒子としてコロイダルシリカ;アエロジル#200(日本アエロジル社製)を乾燥器で120℃、2時間処理し20gを高速ミキサーに入れ、攪拌しながら、上記混合液を2500rpm5分間で徐々に添加した後、150℃の恒温槽で2時間加熱処理し、解砕し、疎水性シリカ微粒子を得た。

#### 【0027】製造例2

製造例1において、コロイダルシリカ;アエロジル#200に代えてコロイダルチタン;アエロジルP-25(日本アエロジル社製)にする以外は製造例1と同様に行ない、疎水性チタン微粒子を得た。

#### 【0028】製造例3

製造例1において疎水化剤のヘキサメチルジシラザン2gに代えて、疎水化剤のオクチルトリメトキシシラン4gにする以外は製造例1と同様に行ない疎水性シリカ微粒子を得た。

#### 【0029】製造例4

製造例1において、疎水化剤のヘキサメチルジシラザン2gに代えて、疎水化剤としてオクチルトリメトキシシラン4gとし、かつ、コロイダルシリカ;アエロジル#200に代えてコロイダルチタン;アエロジルP-25にする以外は製造例1と同様に行ない疎水性チタン微粒子を得た。

#### 【0030】製造例5

13

製造例1において、コロイダルシリカ:アエロジル#200に代えてコロイダルアルミナ:アエロジルアルミナC(日本アエロジル社製)とする以外は製造例1と同様に行ない、疎水性アルミナ微粒子を得た。

#### 【0031】製造例6

製造例1において疎水化剤のヘキサメチルジシラザン\*

・ポリエステル樹脂(Mn:5000, Mw/Mn:2.8, Tg:65℃, AV3

4, OHV:17, Tm:123℃)

100重量部

・銅フタロシアニン顔料(Lionol Blue FG-7350;東洋インキ製造社製)

3重量部

・帯電制御剤(ボントロンE-84;オリエント化学社製)

2重量部

上記材料をヘンシェルミキサーで十分混合し、二軸押出機で混練後、冷却した。混練物をフェザーミルで粗粉碎し、その後、ジェット粉碎機と風力分級機を用い、粒径5~25μm(平均粒径11.0μm)の粒子①を得た。

【0033】次に製造例1で得られた疎水性シリカ微粒子0.2重量%、製造例2で得られた疎水性チタン微粒子を5.0重量%をヘンシェルミキサー中で上記で得られた粒子①に対して、添加し、トナー①を得た。

【0034】次に得られたトナー①8重量部に対して前記で得られたキャリアを92重量部混合し、現像剤とした。

【0035】さらに、上記現像剤をフルカラー複写機CF-70(ミノルタカメラ社製)を使用し、画像評価をしたところ良好な画質の複写画像が得られた。

【0036】トナー①の見掛け比重[g/cm<sup>3</sup>]および実効後処理量の結果および現像剤の画像性能(地肌カブリおよびキメ)とトナー飛散量の結果を表1に示した。なお、「実効後処理量」は後処理剤のトナー表面への実際の付着量を示し、ケイ光X線分析法により各元素値から求めた。また、「トナーの飛散量」はブローオフ帯電測定法におけるトナーの落下量により測定した。「地肌カブリ」は、白地画像上のトナーカブリを評価し、ランク付を行なった。Δランク以上で実用上使用可能であるが、○以上が望ましい。「キメ」はハーフ画像上のキメを評価し、ランク付を行なった。Δランク以上で実用上使用可能であるが、○以上が望ましい。

#### 【0037】実施例2

製造例1で得られた疎水性シリカ微粒子に代えて製造例3で得られた疎水性シリカ微粒子を0.3重量%と製造例2で得られた疎水性チタン微粒子に代えて製造例4

14

\*2gに代えて疎水化剤のジメチルジクロロシラン2gとし、かつ、コロイダルシリカ:アエロジル#200に代えてコロイダルチタン:アエロジルP-27にする以外は製造例1と同様に行ない疎水性チタン微粒子を得た。

#### 【0032】実施例1

得られた疎水性チタン微粒子0.7重量%添加した以外、実施例1と同様にしてトナー②を得た。

【0038】次に、実施例1と同様にトナー②を使用し、現像剤を調製し画像評価を行ったところ、良好な画質の複写画像が得られた。トナーおよび現像剤の物性および画像性能の結果を表1に示した。

#### 【0039】実施例3

製造例1で得られた疎水性シリカ微粒子0.5重量%と製造例2で得られた疎水性チタン微粒子に代えて製造例5で得られた疎水性アルミナ微粒子1.2重量%添加した以外、実施例1と同様にしてトナー③を得た。

【0040】次に実施例1と同様にトナー③を使用し、現像剤を調製し画像評価を行ったところ、良好な画質の複写画像が得られた。トナーおよび現像剤の物性および画像性能の結果を表1に示した。

#### 【0041】比較例1

製造例1で得られた疎水性シリカ微粒子に代えて製造例3で得られた疎水性シリカ微粒子を0.5重量%と製造例2で得られた疎水性チタン微粒子に代えて製造例6で得られた疎水性チタン微粒子0.5重量%添加した以外、実施例1と同様にしてトナー④を得た。

【0042】次に、実施例1と同様にトナー④を使用し、現像剤を調製し、画像評価を行なったところ、若干地肌カブリが悪くキメも悪く白抜けが発生した。またトナーの流動性もやや劣っており、実効後処理量も外添剤の投入量より少なくなっている。その結果を表1に示した。

#### 【0043】

【表1】

表 1

	外 添 剤		シリカ+(チタン又はアルミナ)添加量[wt%]	トナー物性		現像剤評価		
	シリカ[wt%]	チタンまたはアルミナ[wt%]		見掛けかさ比重[g/cc]	実効後処理量[wt%]	トナー飛散量[ng]	地肌カブリ	カメラ
実施例 1	製造例 1 シリカ (0.2)	製造例 2 チタン (1.0)	1.2	0.441	1.17	22	○	○
実施例 2	製造例 3 シリカ (0.3)	製造例 4 チタン (0.7)	1.0	0.439	0.98	19	○	○
実施例 3	製造例 1 シリカ (0.5)	製造例 5 アルミナ (1.2)	1.7	0.450	1.66	43	○	○
比較例 1	製造例 3 シリカ (0.5)	製造例 6 チタン (0.5)	1.0	0.398	0.70	90	△	×

【0044】

【発明の効果】本発明により、同一の疎水化剤で処理した、シリカとチタニア、またはシリカとアルミナをトナ

ーに添加処理することにより、帯電性が安定し、トナー飛散が防止され、カブリのない優れた画質の画像を形成することができる。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**